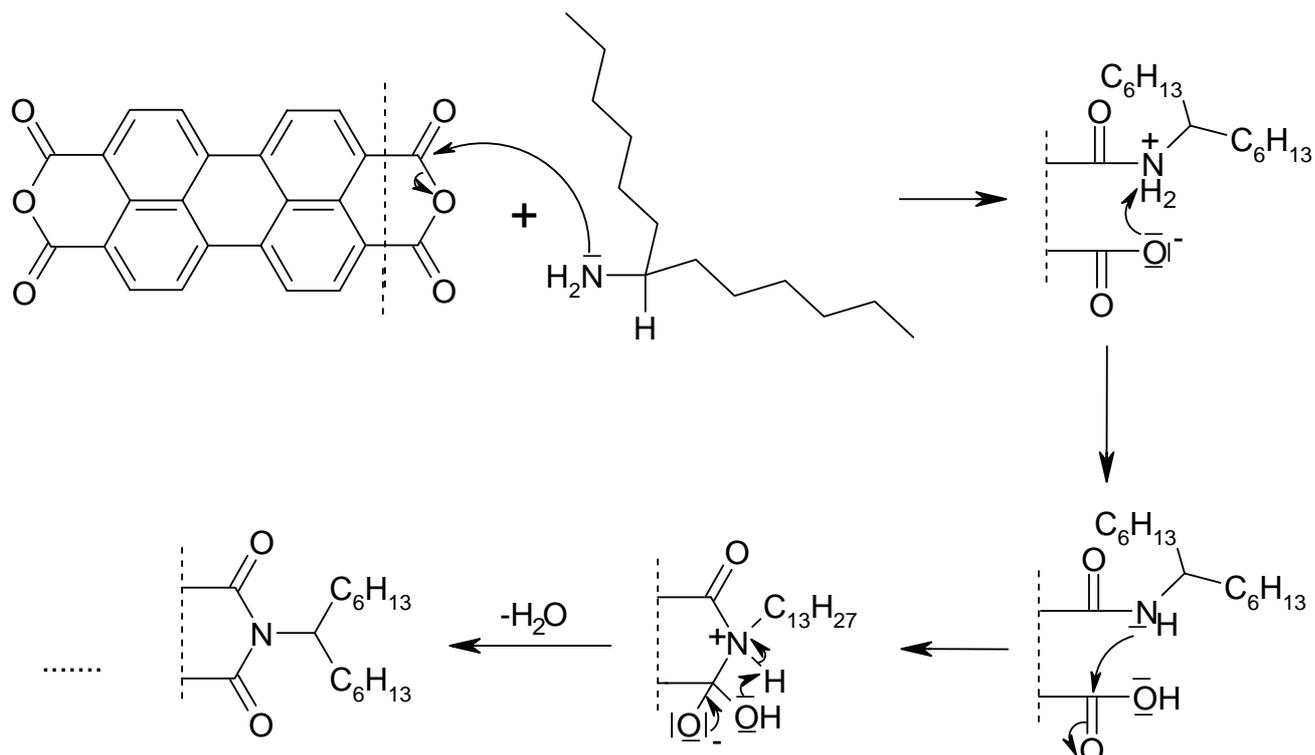


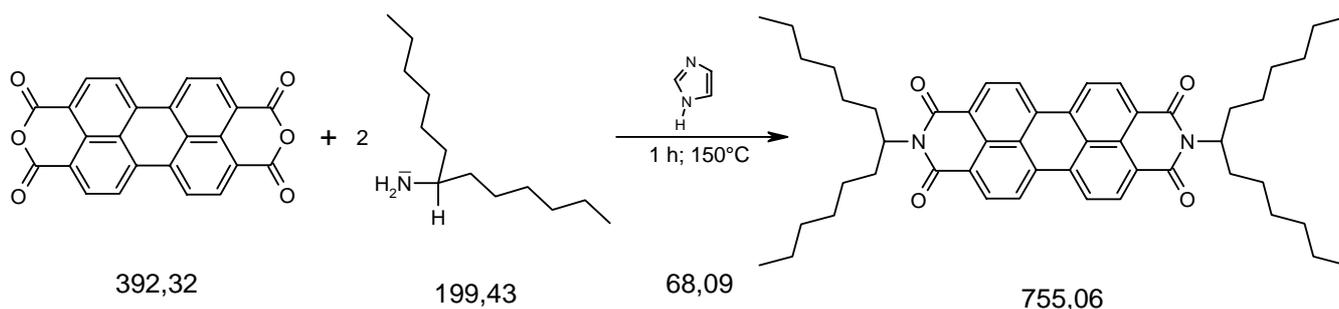
N,N'-bis-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-bis-dicarboximid

Bei der Darstellung des Perylenfarbstoffes aus Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis-anhydrid und 7-Tridecylamin findet eine Acylierung desamins durch das Anhydrid statt. Dabei greift der Stickstoff den Carbonylkohlenstoff nucleophil an:



Durch den zweiten Angriff desamins auf das andere Carbonyl-C, welcher viel langsamer ist als der erste Schritt, sowie durch Protonenübertragung und Wasserabspaltung wird die Stickstoffsubstitution abgeschlossen. Dieser Vorgang findet ebenfalls an der zweiten Anhydridfunktion des Moleküls statt.

Die Gesamtreaktion läuft nach folgender Reaktionsgleichung ab:



Lit.: - S. Demming; H. Langhals; Chem. Ber. 121, 225-230 (1988)
- Praktikumsvorschrift des Polymerpraktikums der LMU

Darstellung:

18.01.:

In einen 1000 ml Rundkolben werden 4,00 g (= 10,20 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid, 4,97 g (= 24,00 mmol) 7-Tridecylamin sowie 20,00 g (= 293,73 mmol) Imidazol gegeben und unter Rückfluß eine Stunde lang bei 150-155°C gekocht. Das Imidazol (Schmp. 90-91°C) dient hierbei als Lösungsmittel.

Anschließend läßt man die dunkelrote Lösung etwas abkühlen und gibt dann langsam 400 ml Ethanol durch den Rückflußkühler dazu. Das bei der Abkühlung erstarrende Imidazol wird durch den Alkohol wieder in Lösung gebracht und kann so beim späteren Filtrieren vom Produkt abgetrennt werden.

Das Reaktionsgemisch wird nun in einen Erlenmeyerkolben überführt und unter Rühren mit 800 ml 2n Salzsäure versetzt (HCl-Gas-Entwicklung). Dabei wird das Imidazol und nicht umgesetztes Amin protoniert und in die wässrige Phase überführt. Außerdem fallen dunkelrote Flocken (Produkt!) aus. Die Suspension läßt man ca. eine Stunde bei Raumtemperatur rühren.

Nun wird der Kolbeninhalt abgesaugt und das Produktgemisch mit 5×40 ml Wasser gewaschen. Die Nutsche mit dem rotschwarzen Feststoff wird im Trockenschrank über Nacht bei 110°C getrocknet.

19.01.:

Die getrockneten groben Körner werden in der Nutsche pulverisiert und in eine Extraktionshülse gebracht. Dann extrahiert man das Produkt mit ca. 250 ml CHCl₃ (Dauer ≈ 2,5 Std.).

22.01.:

Die dunkelrote organische Lösung wird soweit eingengt, bis eine konzentrierte Lösung des Produktgemisches bei Raumtemperatur zurückbleibt. Diese kann jetzt direkt auf die Säule aufgetragen werden. Die Säule (ca. 80×4,5 cm) wird mit 700 ml Kieselgel gefüllt. Als Laufmittel dient Chloroform. Es wird eine relativ geringe Tropfgeschwindigkeit gewählt, um eine möglichst gute Trennung der Komponenten zu erreichen.

Nach einigen Minuten wird ein gelber Vorlauf sichtbar, der jedoch verworfen wird. Danach folgt direkt eine grüne und rote Bande. Diese stellen das Produkt dar. Nach etwa vier bis viereinhalb Stunden ist das Produkt vollständig in einem Rundkolben aufgefangen. Es liegt eine klare, dunkelrote Lösung des Perylenfarbstoffes vor. Da die Trennung von der folgenden Verunreinigung optisch schwer zu erkennen ist, wird der „Nachlauf“ separat in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen.

23.01.:

Es wird eine DC von der Mischfraktion und dem reinen Produkt als Referenz gemacht. Als Laufmittel verwendet man Chloroform. Es stellt sich heraus (DC), daß die „Mischfraktion“ noch praktisch reines Produkt ($R_f \approx 0,5$) enthält. Es

wird also mit der Produktfraktion vereinigt. Eine zweite Mischfraktion enthielt jedoch schon Spuren einer Verunreinigung mit $R_f \approx 0,4$. Diese wird verworfen. Schließlich wird die dunkelrote Lösung des gewünschten Farbstoffes soweit einrotiert, bis nur noch eine zähe Flüssigkeit im Kolben ist. Durch Zugabe von ca. 300 ml Methanol fällt das Produkt als voluminöser Feststoff aus. Dieser wird abgenutscht, mit viel Wasser gewaschen und über Nacht im Trockenschrank bei 110°C getrocknet.

24.01.:

Ausbeute:

Man erhält 6,386 g (= 8,46 mmol) des N,N'-bis-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-bis-dicarboximids als roten Feststoff (fluoresziert orange bei Lösung in z.B. Chloroform). Das entspricht einer Ausbeute von 83 %.

Charakterisierung des Produkts:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0,83$ (t, 12 H, $4 \times -\text{CH}_3$), 1,26 (m, 32 H, $4 \times 4 -\text{CH}_2-$ (C-F)), 1,85 / 2,23 (2 m, 2×4 H, $4 \times -\text{CH}_2-$ (B, B')), 5,20 (m, 2 H, H_A), 8,63 (2 d, 8 arom. H)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2920 / 2850 \text{ cm}^{-1}$ (C-H-Valenzschw. ($-\text{CH}_2-$ / $-\text{CH}_3$)), 1695 cm^{-1} (C=O-Valenzschw.), 1655 cm^{-1} (C=O-Valenzschw.), $1595 / 1575 \text{ cm}^{-1}$ (C=C-Valenzschw. im Aromaten), $1470-1430 \text{ cm}^{-1}$ (C-H-Deformationsschw.), 1335 cm^{-1} (C-N-Valenzschw.(?)), 810 cm^{-1} (2 benachbarte arom. C-H-Bindungen), 750 cm^{-1} (C-H-out of plane-Schw. des arom. Systems (?))

Struktur:

